Untersuchungen

über die

Disdiazoamidokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

VICTOR BADL,
aus **Marburg** (Steiermark).

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann
1889.

Untersuchungen

über die

Disdiazoamidokörper.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

VICTOR BADL,
aus **Marburg** (Steiermark).

Uster-Zürich.
Druck von A. Diggelmann
1889.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn

Prof. Dr. H. Goldschmidt

in Hochachtung und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0140

Vorliegende Arbeit wurde vom April 1888 bis zum März 1889 im analytischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums in Zürich ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, **Herrn Prof. Dr. Heinrich Goldschmidt in Zürich,** meinen wärmsten Dank für den Beistand auszusprechen, den er mir im Verlaufe der Arbeit in reichstem Masse zu Theil werden liess.

Ein Theil dieser Arbeit wurde in den Berliner Berichten XXII, 933 publizirt.

Die Diazoamidoverbindungen wurden im Jahre 1862 von *Peter Griess* entdeckt.

Er erhielt den ersten Repräsentanten dieser Körperklasse, das Diazoamidobenzol, beim Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Anilin.

Später zeigte *Kekulé,* dass man die Diazoamidokörper glatt erhalten kann, wenn man zur Lösung einer aromatischen Base ein Diazosalz bringt. Diazoamidobenzol z. B. lässt sich durch Reaktion von Diazobenzolchlorid auf Anilin nach folgender Gleichung erhalten:

$$C_6H_5N_2Cl + 2C_6H_5NH_2 = C_6H_5N_2NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5NH_2,HCl$$

Durch diese Methode war ein Weg gegeben, um **gemischte** Diazoamidokörper zu erzeugen. Man braucht nur Amine und Diazosalze verschiedener Radicale auf einander einwirken zu lassen, um zu derartigen Körpern zu gelangen.

Reagirte z. B. Diazobenzolchlorid auf p-Bromanilin, so bildete sich p-Bromdiazoamidobenzol, welches als gemischte Diazoamidoverbindung anzusprechen ist, nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N_2Cl + 2C_6H_4BrNH_2 = C_6H_5N_2NH \cdot C_6H_4Br + C_6H_4BrNH_2,HCl.$$

Es sind aber auch gemischte Diazoamidokörper denkbar, welche durch Combination von Diazosalzen mit Aminen der Fettreihe entstehen.

Die ersten Versuche in dieser Richtung haben 1875 *Baeyer* und *Jaeger* unternommen. Sie liessen nämlich Diazobenzolnitrat auf Dimethylamin und Aethylamin (Ber. VIII pag. 148) einwirken. Im ersteren Fall entstand Diazoldimethylamin:

$$C_6H_5N_2NO_3 + 2(CH_3)_2NH = C_6H_5N_2N(CH_3)_2 + (CH_3)_2NN, HNO_3.$$

Bei der Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Aethylamin glaubten sie, Diazobenzoläthylamin zu erhalten, indem sie die Reaktion nach folgender Gleichung interpretirten:

$$C_6H_5N_2NO_3 + 2C_2H_5NH_2 = C_6H_5N_2NHC_2H_5 + C_2H_5NH_2, HNO_3.$$

Ferner haben *Baeyer* und *Jaeger* aus Diazobenzolnitrat und Piperidin ein Diazobenzolpiperidin $C_6H_5N_2NC_5H_{10}$ gewonnen.

Vom Piperidin und Diäthylamin derivirende Diazoamidokörper hat später *O. Wallach* (Ann. 235 pag. 233) dargestellt.

Im Jahre 1888 veröffentlichten *H. Goldschmidt* und *J. Holm* Untersuchungen über die Einwirkung von Diazochloriden auf Benzylamin. Sie fanden, dass die Reaktion ebenso verläuft, wie bei Anwendung der Basen der Anilinreihe, indem nämlich Diazoamidokörper der allgemeinen Formel $RN_2NH.CH_2C_6H_5$ erhalten wurden (Ber. XXI, 1016). Aus Diazobenzolchlorid und Benzylamin z. B. entstand Diazobenzolbenzylamin:

$$C_6H_5N_2Cl + 2C_6H_5.CH_2.NH_2 = C_6H_5N_2NH.CH_2.C_6H_5 + C_6H_5CH_2NH_2, HCl.$$

Dass sich die Homologen des Benzylamins ebenso verhalten, geht aus den Untersuchungen von *Goldschmidt* und *Gessner* über das Cumylamin hervor (Ber. XXI, 928).

Zu einem ganz anderen Resultat kamen *Goldschmidt* und *Holm* (Ber. XXI, 1025), als sie p-Diazotoluolchlorid auf ein rein fettes Amin, das Aethylamin, einwirken liessen. Das Einwirkungsproduct war nicht p-Diazotoluoläthylamin $C_7H_7N_2NH.C_2H_5$, sondern es besass die Zusammensetzung $C_{16}H_{19}N_5$.

Der Process musste daher so verlaufen sein, dass beide Amidwasserstoffe des Aethylamins durch Diazotoluolreste ersetzt worden waren.

Der Körper $C_{16}H_{19}N_5$ war demnach Dis-p-Diazotoluoläthylamin, $C_2H_5N\begin{matrix}N_2C_7H_7\\N_2C_7H_7\end{matrix}$; seine Bildungsweise ist durch folgende Gleichung auszudrücken:

$$3C_2H_5.NH_2 + 2C_7H_7N_2Cl = 2C_2H_5NH_2,HCl + C_2H_5N\begin{matrix}N_2C_7H_7\\N_2C_7H_7\end{matrix}$$

Dieses Resultat schien besonders darum auffällig, weil nach *Baeyer* und *Jaeger* aus Athylamin und Diazobenzolnitrat ein Monodiazoamidokörper entstanden sein sollte.

Herr Professor *Goldschmidt* veranlasste mich daher, die Einwirkung von Diazosalzen auf primäre Amine der Fettreihe zu studiren.

Ich habe mich dieser Aufgabe in der Weise unterzogen, dass ich hauptsächlich Methylamin, Aethylamin und Allylamin in ihrem Verhalten gegen Diazosalze prüfte.

Von Letzteren kamen Diazobenzolchlorid, p-Diazotoluolchlorid, o-Diazoanisolchlorid und p-Diazoanisolchlorid in Verwendung.

Ich gelangte zu dem Resultate, dass die oben aufgezählten Basen sich mit den Diazochloriden ausnahmslos zu Dis-Diazoamidokörpern vereinigen. Unter Letzteren verstehe ich solche Verbindungen, welche sich von Aminen durch Ersatz beider Amidwasserstoffe durch Diazoreste ableiten.

Methylamin und Diazobenzolchlorid.

Zu einer 33-procentigen Lösung von Methylamin (3 Mol.) wurde unter Kühlung eine Lösung von Diazobenzolchlorid (2 Mol.) zugegossen, wobei sich ein fester Niederschlag abschied. Dieser wurde mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben von den bei diesen Reaktionen immer auftretenden Schmieren abgepresst und mehrmals aus Aether umkrystallisirt. So erhielt ich das Einwirkungsproduct von Base und Chlorid als lange hellgelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 112°—113°. Diese waren in Aether und Benzol leicht, in Alkohol und Ligroïn nur in der Wärme löslich.

Die Analysen simmten auf die Formel $C_{13}H_{13}N_5$, es war also wirklich Disdiazobenzolmethylamin,

$CH_3N\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2C_6H_5\end{matrix}$, entstanden.

I. 0,1499 gr. gaben 0,3603 gr. Kohlensäure und 0,0732 gr. Wasser.

II. 0,074 gr. gaben 20,3 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 722,5 mm. Druck.

III. 0,1623 gr. gaben 43,4 ccm. feuchten Stickstoff bei 12,5° und 713 mm. Druck.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{13}H_{13}N_5$
C	65,55	—	—	65,27 pCt.
H	5,44	—	—	5,40 „
N	—	29,64	29,67	29,29 „

Die Reaktion zwischen Diazobenzolchlorid und Methylamin war demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$3CH_3NH_2 + 2C_6H_5N_2Cl = 2CH_3NH_2, HCl + CH_3N\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2C_6H_5\end{matrix}$$

Methylamin und p-Diazotoluolchlorid.

p-Diazotoluolchlorid (2 Mol.) wurde auf eine 33-procentige Methylaminlösung (3 Mol.) einwirken gelassen.

Nachdem das Reaktionsprodukt durch Aether entzogen und mehrmals aus heissem Ligroïn umkrystallisirt worden war, zeigte es sich, dass kein einheitlicher Körper vorlag, sondern dass neben einer in Ligroïn schwer löslichen Verbindung eine sehr leicht lösliche, vorhanden war.

Da ich in die Reinheit meines basischen Ausgangsmaterials keinen Zweifel setzte, ging ich daran, zu er-

mitteln, ob das eine der beiden Reaktionsprodukte nicht vielleicht ein Monodiazotoluolmethylamin $CH_3 . NH . N_2 . C_7 H_7$ sei.

Auch schien es nicht unmöglich, dass statt *eines* Disdiazoamidokörpers deren zwei entstehen, von denen der eine die Formel $CH_3 . N \begin{matrix} N_2 C_7 H_7 \\ N_2 C_7 H_7 \end{matrix}$, der andere die Formel $C_7 H_7 . N \begin{matrix} N_2 . CH_3 \\ N_2 . C_7 H_7 \end{matrix}$, besitzen konnte.

Durch die Analysen wurde jedoch erwiesen, dass die schwerlösliche Verbindung das Dis-p-Diazotoluolmethylamin, $CH_3 . N \begin{matrix} N_2 . C_6 H_4 . CH_3 p \\ N_2 . C_6 H_4 . CH_3 p \end{matrix}$, ist.

Die in Ligroïn leicht lösliche Verbindung erwies sich weder als ein Monoderivat, noch als ein Isomeres, sondern als **p-Diazotoluoldimethylamin**, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> N . N_2 . C_7 H_7$. Ich werde dasselbe weiter unten besprechen. Es verdankte seine Entstehung dem Zufalle, dass das benützte Methylamin stark durch Dimethylamin verunreinigt war.

Das Dis-p-Diazotoluolmethylamin bildet im reinen Zustande gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 147°.

In heissem Aether ist es ziemlich leicht, in heissem Alkohol und Ligroïn schwieriger löslich.

Die Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,1521 gr. gaben 0,3768 gr. Kohlensäure und 0,0885 gr. Wasser.

II. 0,0825 gr. gaben 19,9 ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 723 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{15}H_{17}N_5$
C	67,56	—	67,40 pCt.
H	6,46	—	6,30 „
N	—	26,46	26,22 „

Der Nachweis, dass reines Methylamin nur den bei 147° schmelzenden Körper ergibt, wurde dadurch geliefert, dass nach den Angaben von *A. W. Hofmann* reines Methylamin aus Acetamid dargestellt wurde.

Eine Mischung von 1 Mol. Amid und 1 Mol. Brom wurde in der Kälte mit Kalilauge bis zur Gelbfärbung versetzt. Diese Lösung enthält neben Bromkalium das Monobromacetamid $CH_3 . CONH . Br$.

Zur Umwandlung desselben in Amin diente eine 30-procentige Kalilauge. Zu dieser erwärmten Lauge lässt man das Monobromacetamid fliessen und absorbirt das entweichende Amin durch Salzsäure.

Aus dem salzsauren Salz wurde dann eine wässerige Lösung von reinem Methylamin dargestellt.

Die wässerige Lösung des erhaltenen Methylamins wurde mit p-Diazotoluolchlorid versetzt.

Hiebei entstand einzig und allein Disdiazotoluolmethylamin. Von dem bei 46° schmelzenden Körper war nicht die geringste Spur nachweisbar.

Bei späteren Darstellungen wurden die Base und das Chlorid im Verhältniss von 3 Mol. auf 2 Mol. vermischt und der Niederschlag abfiltrirt.

Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Aether wurde sofort der Körper vom richtigen Schmelzpunkt erhalten.

Es wurde untersucht, wie sich das Dis-p-Diazotoluolmethylamin beim Kochen mit Wasser verhält. Hiebei

erwies sich der Körper als völlig beständig. Auch nach stundenlangem Kochen war keine Veränderung eingetreten, auch war er mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Im Weiteren wurden die Verhältnisse von p-Diazotoluolchlorid und Methylamin so gewählt, dass ein **Monodiazotoluolmethylamin** zu erwarten gewesen wäre. Entsprechend der Gleichung:

$$2CH_3 . NH_2 + C_7H_7N_2 . Cl = CH_3 . NH_2 , HCl + CH_3 . NH . N_2 . C_7H_7$$

wurden auf 2 Mol. Base 1 Mol. Diazochlorid angewandt.

Der entstandene Niederschlag wurde mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten hinterblieb eine gelbe Krystallmasse, die sich als fast reines Dis-p-Diazotoluolmethylamin erwies.

Um zu untersuchen, ob nicht vielleicht in den geringen Mengen der anhaftenden Schmieren der gesuchte Diazoamidokörper enthalten sei, wurde ein Theil der Masse in Aether gelöst und mit Phenylisocyanat versetzt.

Bei Gegenwart von Monodiazoamidokörper hätte nach den Versuchen von *Goldschmidt, Holm* und *Molinari* ein Diazoharnstoff, $CH_3 . N\begin{matrix} \nearrow N_2C_7H_7 \\ \searrow CO . NH . C_6H_5 \end{matrix}$, entstehen müssen.

Indessen ergab Phenylisocyanat nur eine ganz geringfügige Trübung, so dass man auf die Abwesenheit eines Monodiazoamidokörpers schliessen konnte.

Ein anderer Theil des Reaktionsproduktes wurde mit Wasserdampf destillirt. Zurück blieb fast reines Disdiazotoluolmethylamin, im Destillat liessen sich sehr geringe Mengen von p-Toluidin, Methylamin, sowie eine Spur von p-Diazotoluoldimethylamin nachweisen,

letzteres offenbar von einer geringen Verunreinigung des Ausgangskörpers durch Dimethylamin herrührend.

Aus diesem Versuch ergibt sich, dass das Haupteinwirkungsprodukt von Diazochloriden auf primäre Amine die Disdiazoamidokörper sind, in welchen Verhältnissen auch die Componenten auf einander einwirken.

---

p-Diazotoluoldimethylamin,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N \,.\, N_2 \,.\, C_6H_4 \,.\, CH_3 p.$$

Dieser schon vorhin erwähnte Körper, welcher beim Arbeiten mit dimethylaminhaltigem Methylamin entstand, wurde durch die Analyse als Diazotoluoldimethylamin identificirt.

I. 0,2345 gr. gaben 0,5704 gr. Kohlensäure und 0,1654 gr. Wasser.

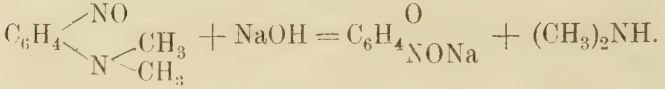
II. 0,0977 gr. gaben 23,1 ccm. feuchten Stickstoff bei 18° und 725 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_{13}N_3$
C	66,34	—	66,24 pCt.
H	7,83	—	8,04 „
N	—	26,01	25,77 „

Er schmilzt bei 46° und bildet farblose, rhombische Tafeln, welche in Aether und Ligroïn leicht löslich sind.

Zur völligen Sicherstellung bereitete ich mir reines Dimethylamin aus Nitrosodimethylanilin durch Kochen

mit Natronlauge, ein Process, der bekanntlich nach folgender Gleichung verläuft:



Auf das so gewonnene Dimethylamin liess ich p-Diazotoluolchlorid einwirken. Das erhaltene Reaktionsproduct erwies sich mit dem zuerst erhaltenen völlig identisch.

Die Stickstoffbestimmung stimmte ebenfalls auf p-Diazotoluoldimethylamin.

0,117 gr. gaben 27,9 ccm. feuchten Stickstoff bei 21° und 721,5 mm. Druck.

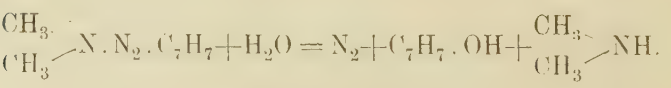
	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}N_3$
N	25,73	25,77 pCt.

Die Bildung des Körpers wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$2(CH_3)_2NH + C_7H_7 . N_2Cl = (CH_3)_2NH , HCl + (CH_3)_2N . N_2 . C_7H_7.$$

Das p-Diazotoluoldimethylamin ist ebenso, wie das von *Baeyer* und *Jaeger* (Ber. VIII, 148) beschriebene Diazobenzolmethylamin mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig.

In verdünnten Säuren löst es sich in der Kälte ohne Zersetzung auf, beim Erwärmen der Lösung entweicht Stickstoff, während Dimethylamin und p-Kresol entstehen:



Methylamin und o-Diazoanisolchlorid.

Aus Methylamin und o-Diazoanisolchlorid $C_6H_4\begin{cases}OCH_3\ 1\\N{=}NCl\ 2\end{cases}$ wurden nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Einwirkungsproduktes aus Aether büschelförmig angeordnete, gelbe, durchsichtige Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 140—141°.

Die Analyse stimmte auf:

Dis-o-Diazoanisolmethylamin

$$CH_3N\begin{cases}N_2C_6H_4O\,.\,CH_3O\\N_2C_6H_4O\,.\,CH_3O\end{cases}$$

I. 0,1518 gr. gaben 0,3345 gr. Kohlensäure und 0,085 gr. Wasser.

II. 0,0838 gr. gaben 18 ccm. feuchten Stickstoff bei 15,5° und 710 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{15}H_{17}N_5O_2$
C	60,09	—	60,20 pCt.
H	6,22	—	5,86 „
N	—	23,41	23,41 „

Methylamin und p-Diazoanisolchlorid.

p-Anisidin wurde in salzsaurer Lösung diazotirt. 2 Molecüle des Diazochlorids reagirten auf 3 Molecüle Methylamin.

Das Reaktionsprodukt

Dis-p-Diazoanisolmethylamin

$$CH_3N\begin{matrix}\nearrow N_2C_6H_4O\,.\,CH_3\,p\\ \searrow N_2C_6H_4O\,.\,CH_3\,p\end{matrix}$$

krystallisirt uns Aether in verfilzten gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 111°—112°.

0,0888 gr. gaben 19,1 ccm. feuchten Stickstoff bei 15° und 721 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{17}N_5O_2$
N	23,85	23,41 pCt.

Aethylamin und Diazobenzolchlorid.

Wie schon Eingangs erwähnt, erhielten *Baeyer* und *Jaeger* durch Einwirkung von 1 Mol. Diazobenzolnitrat auf 2 Mol. Aethylamin ein öliges Produkt, das sie, auf die Analyse des Pikrats hin, als Diazobenzoläthylamin ansprachen.

Ich liess 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf 3 Mol. Aethylamin einwirken.

Das erhaltene Reaktionsprodukt war, wie das von *Baeyer* und *Jaeger* gewonnene, ölig.

Als ich aber dieses Oel einige Tage bei starkem Winterfroste stehen liess, erstarrte es zu einem Haufwerk von gelben Nadeln. Diese wurden von den anhaftenden Schmieren befreit und mehrmals aus Aether umkrystallisirt, bis sich der Schmelzpunkt (70—71°) nicht

mehr änderte. Die Analyse stimmte auf die Formel $C_{14}H_{15}N_5$. Es war demnach auch bei dieser Reaktion ein Disdiazoamidokörper, das

Disdiazobenzoläthylamin

$$C_2H_5N\begin{matrix}N_2C_6H_5\\N_2C_6H_5\end{matrix}$$

entstanden.

I. 0,1436 gr. gaben 0,3512 gr. Kohlensäure und 0,0798 gr. Wasser.

II. 0,1199 gr. gaben 30,3 ccm. feuchten Stickstoff bei 14° und 713 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{14}H_{15}N_5$
C	66,70	—	66,40 pCt.
H	6,17	—	5,93 „
N	—	27,77	27,67 „

Bei einem zweiten Versuch liess ich auf 2 Molecule Aethylamin 1 Molecul Diazochlorid einwirken, hier herrschte also dasselbe Verhältniss vor, das *Baeyer* und *Jaeger* bei der Einwirkung von Diazobenzolnitrat auf Aethylamin gewählt hatten. Indessen verlief die Reaktion genau so, wie bei dem ersten Versuch.

Das zuerst entstandene Oel erstarrte in der Kälte zu einer Krystallmasse, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 70—71° zeigte und sich auch im Aussehen von dem Disdiazobenzoläthylamin nicht unterschied.

Da möglicherweise doch vielleicht kleine Mengen von Monodiazobenzoläthylamin hierbei entstanden sein konnten, wurde ein Theil des noch nicht erstarrten Oels der Destillation mit Wasserdampf unterworfen.

Es scheint nämlich aus der Arbeit von *Baeyer* und *Jaeger* hervorzugehen, dass sie das von ihnen erhaltene Oel auf diese Wese gereinigt haben. Es zeigte sich nun, dass hierbei kleine Mengen eines gelbfärbten Oels übergiengen, das aber zum grössten Theil aus Anilin bestand.

Namentlich folgender Versuch war entscheidend dafür, dass dieser Körper und nicht Monodiazobenzoläthylamin vorlag:

Beim Versetzen der concentrirten ätherischen Lösung des Oels mit Phenylisocyanat schied sich nämlich ein krystallinischer Niederschlag aus, der nach Schmelzpunkt und Aussehen nichts anderes als Diphenylharnstoff, der ja aus Anilin und Phenylcyanat entsteht, war.

Ein Diazobenzoläthylphenylharnstoff,

$C_2H_5 . N\begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ CO . NH . C_6H_5 \end{matrix}$, der bei Anwesenheit von Monodiazobenzoläthylamin hätte entstehen müssen, liess sich im Reaktionsprodukt nicht nachweisen.

Damit ist an einem zweiten Beispiel bewiesen, dass sich primäre Amine der Fettreihe mit Diazochloriden ohne Rücksicht auf die angewandten Mengenverhältnisse stets zu Disdiazoamidokörpern vereinigen.

Ich prüfte auch das Verhalten des reinen Disdiazobenzoläthylamins bei der Wasserdampfdestillation.

Hierbei zeigte es sich, das ein sehr geringer Theil desselben überging, ferner war eine kleine Partie bei längerem Kochen zersetzt worden, die Zersetzungsprodukte, unter denen etwas Phenol und Anilin nachgewiesen werden konnten, waren natürlich ebenfalls ins Destillat übergegangen, der grösste Theil der Substanz war aber unverändert im Kolben zurückgeblieben.

Die Nichtübereinstimmung zwischen dem Resultat von *Baeyer* und *Jaeger* und zwischen dem meinigen suchte ich mir in folgender Weise zu erklären:

Baeyer und *Jaeger* hatten nicht den Diazoamidokörper selbst, sondern dessen Pikrat, dem sie die Formel $C_8H_{11}N_3, C_6H_3N_3O_7$ zuschrieben, analysirt.

Ich dachte mir nun, dass vielleicht die Disdiazoamidokörper Pikrate mit 2 Mol. Pikrinsäure liefern würden.

Das von *Baeyer* und *Jaeger* untersuchte Pikrat musste dann die Formel $C_{14}H_{15}N_5, 2C_6H_3N_3O_7$ besitzen.

Aus einer solchen Formel berechnet sich fast derselbe Procentgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, wie aus der von *Baeyer* und *Jaeger* angenommenen.

	Berechnet für $C_8H_{11}N_3, C_6H_3N_3O_7$
C	44,44
H	3,7
	Berechnet für $C_{14}H_{15}N_5, 2C_6H_3N_3O_7$
C	43,9
H	2,9
	Gefunden von *Baeyer* und *Jaeger*.
C	44,8
H	3,5

Es handelte sich darum festzustellen, ob die Pikrate des Disdiazoamidokörpers wirklich 2 Mol. Pikrinsäure enthalten.

Die diesbezüglichen Versuche führte ich mit dem von *Goldschmidt* und *Holm* beschriebenen Dis-p-Diazotoluoläthylamin aus.

Zu einer ätherischen Lösung dieses Körpers wurde vorsichtig eine concentrirte Lösung von Pikrinsäure

in absolutem Alkohol zugetropft. Der sich sofort abscheidende hellgelbe Niederschlag, welcher nichts anderes als Pikrinsäure war, wurde abfiltrirt. Nach einiger Zeit begann Abscheidung von langen glänzenden gelben Nadeln. Gleichzeitig färbte sich die Flüssigkeit dunkel und eine schwache, aber continuirliche Gasentwicklung war wahrzunehmen. Die gelben Nadeln wurden abgepresst.

Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen zersetzten sie sich bei 113° unter heftiger Explosion.

Bei der Analyse zeigte es sich, dass nicht das Pikrat des Disdiazoamidokörpers, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach das Pikrat des p-Diazoamidotoluols, $C_7H_7NH.N_2.C_7H_7, C_6H_3N_3O_7$, vorlag.

Die Resultate zweier Analysen, die mit Präparaten zweier verschiedener Darstellungen unternommen wurden, waren die folgenden:

I. 0,1137 gr. gaben 0,2252 gr. Kohlensäure und 0,0399 gr. Wasser.

II. 0,1622 gr. gaben 0,3203 gr. Kohlensäure und 0,056 gr. Wasser.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_7H_7NH.N_2C_7H_7, C_6H_3N_3O_7$
C	54,01	53,85	52,86
H	3,89	3,82	3,96

Ich bereitete mir zur Vergleichung das Pikrat des Diazoamidotoluols durch direkte Vereinigung der Componenten und fand es von gleichem Aussehen, wie das aus dem Diazoamidokörper gewonnene Präparat. Gleich diesem explodirte es bei 113°.

Die Entstehung des Diazoamidotoluolpikrats bei der Einwirkung von Pikrinsäure auf das Disdiazoamido-

toluoläthylamin ist wohl so zu erklären, dass einerseits durch den Einfluss der Pikrinsäure und des Alkohols eine Spaltung des Disdiazokörpers erfolgt, wobei auch Toluidin entsteht (darauf deutet auch die Stickstoffentwicklung), und dass andererseits durch Dissociation eines Theiles des Disdiazokörpers Diazotoluolpikrat gebildet wird.

Durch Einwirkung dieser beiden Körper kann dann das Pikrat des Diazoamidotoluols entstehen..

$$C_7H_7 . NH_2 + C_7H_7 . N_2 . C_6H_2N_3O_7 =$$
$$= C_7H_7NH . N_2 . C_7H_7 , C_6H_3N_3O_7$$

Da ich also nicht zum Pikrat eines Disdiazoamidokörpers gelangen konnte, so war es mir natürlich nicht möglich festzustellen, ob die oben von mir vermuthete Erklärung der Versuche von *Baeyer* und *Jaeger* richtig ist.

Aethylamin und o-Diazoanisolchlorid.

Bei Zusammenwirken dieser beiden Körper entstand das

Dis-o-Diazoanisoläthylamin,

$$C_2H_5 . N\begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . OCH_3o \\ N_2 . C_6H_4 . OCH_3o \end{matrix}$$

das aus Aether umkrystallisirt goldgelbe, kleine, dicke Prismen ergab.

Der Schmelzpunkt liegt bei 130°.

0,0757 gr. gaben 15,4 ccm. feuchten Stickstoff bei 14,5° und 720 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_5O_2$
N	22,59	22,37 pCt.

Aethylamin und p-Diazoanisolchlorid.

Das Einwirkungsprodukt bildete, aus Aether umkrystallisirt, lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 114°—115°.

Es war

Dis-p-Diazoanisoläthylamin,

$$C_2H_5 . N \begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . OCH_3p \\ N_2 . C_6H_4 . OCH_3p \end{matrix}$$

0,0937 gr. gaben 19,1 ccm. feuchten Stickstoff bei 16° und 721 mm. Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{19}N_5O_2$
N	22,52	22,37 pCt.

Allylamin und Diazobenzolchlorid.

Bei der Reaktion von Allylamin (3 Mol.) auf Diazobenzolchlorid (2 Mol.) entstand ein Oel, das bei längerem Stehen in der Kälte zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Dieselbe wurde aus Aether umkrystallisirt. So wurden gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 74° erhalten.

Der Analyse zu Folge war

Disdiazobenzolallylamin,

$$C_3H_5 . N \begin{matrix} N_2 . C_6H_5 \\ N_2 . C_6H_5 \end{matrix}$$

entstanden.

I. 0,1438 gr. gaben 0,3549 gr. Kohlensäure. Die Wasserbestimmung ging verloren.

II. 0,0793 gr. gaben 18,3 ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 729 mm. Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{15}H_{15}N_5$
C	67,31	—	67,92 pCt.
N	—	26,25	26,42 „

Allylamin und p-Diazotoluolchlorid.

Das aus Aether umkrystallisirte Reaktionsprodukt bildete lange, gelbe, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 85—87°. Es ist, wie zu erwarten war,

Dis-p-Diazotoluolallylamin,

$$C_3H_5 . N\begin{matrix} N_2 . C_6H_4 . CH_3p \\ N_2 . C_6H_4 . CH_3p \end{matrix}$$

I. 0,1362 gr. gaben 0,3471 gr. Kohlensäure und 0,0777 gr. Wasser.

II. 0,0788 gr. gaben 16,7 ccm. feuchten Stickstoff bei 13° und 725,5 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_{17}H_{19}N_5$
C	69,62	—	69,62 pCt.
H	6,34	—	6,48 „
N	—	23,79	23,89 „

Von weiteren Versuchen zur Gewinnung von Disdiazoamidokörpern seien noch folgende erwähnt:

Allylamin und p-Diazoanisolchlorid

geben ein in gelben Nädelchen vom Schmelpunkt 98 bis 100° krystallisirendes Produkt.

Allylamin und o-Dazoanisolchlorid

ein Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Auch aus

Methylamin und a-m-Diazoxylolchlorid

liess sich nur ein öliges Einwirkungsprodukt gewinnen.

Ferner bereitete ich mir nach dem Verfahren von *Goldschmidt* (Ber. XIX, 3232) aus Propylaldoxim Propylamin und combinirte dieses mit p-Diazotoluolchlorid.

Es entstand ein gelber, in büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 80°.

Derselbe ist wahrscheinlich

Dis-p-Diazotoluolpropylamin,

$$C_3H_7N\begin{matrix}N_2 . C_3H_7\\ N_2 . C_3H_7\end{matrix}$$

Da ich nur wenig von diesem Körper gewinnen konnte, so unterblieb die Analyse.

Auch auf Isobutylamin wurde Diazotoluolchlorid einwirkend gelassen.

Das mehrmals umkrystallisirte Reaktionsprodukt zeigte den Schmelzpunkt 113°.

Der erhaltene Körper ist wahrscheinlich

Dis-p-Diazotoluolisobutylamin,

$$C_4H_9 . N\begin{matrix}N_2 . C_4H_9\\ N_2 . C_4H_9\end{matrix}$$

Verhalten der Disdiazoamidokörper gegen verdünnte Schwefelsäure.

Disdiazobenzolmethylamin $CH_3N\begin{matrix}N_2.C_6H_5\\N_2.C_6H_5\end{matrix}$ gibt beim Behandeln in der Kälte keine Reaktion, beim Kochen hingegen findet Zersetzung statt; es entweicht Stickstoff, ferner wird Methylamin, Anilin, Methylalkohol, Phenol und eine kleine Menge Amidoazobenzol gebildet.

Die Spaltung ist demnach, abgesehen von der Entstehung der geringen Menge Amidoazobenzol, ganz analog derjenigen des Dis-p-Diazotoluoläthylamins, die *Goldschmidt* und *Holm* untersucht haben, verlaufen.

Man muss, wie bei jener Verbindung, so auch hier annehmen, dass zunächst ein Diazorest losgelöst wird unter Bildung eines Monodiazobenzolmethylamins, das nach der Art der meisten gemischten Diazoamidoverbindungen in doppeltem Sinne zerfällt:

1. $CH_3.N\begin{matrix}N_2.C_6H_5\\N_2.C_6H_5\end{matrix} + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + CH_3.NH.N_2.C_6H_5$;

2a. $CH_3.NH.N_2.C_6H_5 + H_2O = N_2 + C_6H_5.OH + CH_3.NH_2$;

2b. $CH_3.NH.N_2.C_6H_5 + H_2O = N_2 + CH_3.OH + C_6H_5.NH_2$.

Dis-p-Diazotoluolmethylamin.

Nachdem, wie schon oben mittheilt wurde (S. 13), untersucht worden war, wie sich der Körper beim Kochen mit Wasser verhält, wurde sein Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure geprüft. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löste er sich nach und nach unter Stickstoffentwicklung auf.

Die Zersetzungsprodukte sind Methylamin, Methylalkohol, p-Toluidin und p-Kresol. Beim Kochen mit Natronlauge wird er gleichfalls gespalten, doch ist sehr langes Kochen hiezu nöthig.

Die bei der Spaltung entstehenden Basen wurden untersucht. Hiebei zeigte es sich, dass hauptsächlich Methylamin und nur in sehr geringer Menge p-Toluidin entstanden waren.

Dis-p-Diazotoluolallylamin.

Beim Kochen des Dis-p-Diazotoluolallylamins mit verdünnter Schwefelsäure wurden, wie bei der Spaltung anderer Glieder dieser Körperklasse, 4 Spaltungsprodukte nachgewiesen: Allylalkohol, Allylamin, p-Kresol und p-Toluidin.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, zeigen die Disdiazoamidokörper bei der Spaltung mit Säuren ganz allgemein das Verhalten, dass hiebei unter Stickstoffentwicklung, ein aromatisches und ein fettes Amin, ein Alkohol und ein Phenol entstehen.

Zur Erklärung dieser Erscheinung muss man sich der schon oben angeführten Hypothese bedienen, dass zuerst ein Diazorest losgelöst wird, intermediär ein gemischter Monodiazoamidokörper entsteht und dieser dann nach Art dieser Körperklasse nach zwei Richtungen hin zerfällt.

Verhalten bei Einwirkung von salzsaurem Anilin.

Disdiazobenzolmethylamin wurde in Alkohol gelöst und mit der alkoholischen Lösung des Anilins erwärmt. Hiebei wurde, wie zu erwarten, die Bildung von Amidoazobenzol, $C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2$, beobachtet:

$$CH_3 . N\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\N_2 . C_6H_5\end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 = CH_3 . NH_2 + 2C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2$$

Verhalten der Disdiazoamidokörper bei der Reduktion.

Das Verhalten dieser Körperklassen bei der Reduktion wurde am Disdiazobenzolmethylamin untersucht.

Der in Alkohol gelöste Körper wurde mit Zinkstaub und etwas Essigsäure erwärmt.

Die gelbe Färbung verschwand rasch.

In der Lösung konnte Methylamin nachgewiesen werden, sowie Phenylhydrazin, das durch die Ueberführung in Benzylidenphenylhydrazon identificirt wurde.

Demnach scheint die Reduktion im Sinne folgender Gleichung verlaufen zu sein:

$$CH_3 . N\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\N_2 . C_6H_5\end{matrix} + 8H = CH_3 . NH_2 + 2C_6H_5 . NH . NH_2$$

Es scheint jedoch nicht ausgeschlossen, dass bei dieser Reduktion Körper von der allgemeinen Formel: $X . N\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ entstehen können.

Durch diese Untersuchungen ist die Existenz der Disdiazoamidokörper festgestellt.

Sie sind als die Hauptprodukte der Einwirkung von Diazochloriden auf primäre Amine der Fettreihe erkannt.

Einschliesslich des von *Goldschmidt* und *Holm* bereiteten Dis-p-Diazotoluoläthylamins sind bis jetzt zehn Glieder dieser neuen Körperklasse genauer untersucht.

1. **Disdiazobenzolmethylamin,**

$CH_3 . N\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\N_2 . C_6H_5\end{matrix}$, F.-P. 112—113°,

2. **Disdiazobenzoläthylamin,**

$C_2H_5 . N\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\N_2 . C_6H_5\end{matrix}$, F.-P. 70—71°,

3. **Disdiazobenzolallylamin,**

$C_3H_5 . N\begin{matrix}N_2 . C_6H_5\\N_2 . C_6H_5\end{matrix}$, F.-P. 74°,

4. **Dis-p-diazotoluolmethylamin,**

$CH_3 . N\begin{matrix}N_2 . C_7H_7p\\N_2 . C_7H_7p\end{matrix}$, F.-P. 147°,

5. **Dis-p-diazotoluoläthylamin,**

$C_2H_5 . N\begin{matrix}N_2 . C_7H_7p\\N_2 . C_7H_7p\end{matrix}$, F.-P. 121°,

6. **Dis-p-diazotoluolallylamin,**

$C_3H_5 . N\begin{matrix}N_2 . C_7H_7p\\N_2 . C_7H_7p\end{matrix}$, F.-P. 85—87°,

7. **Dis-o-diazoanisolmethylamin,**

$$CH_3 . N \begin{cases} N_2 . C_7H_7Oo \\ N_2 . C_7H_7Oo \end{cases}, \text{ F.-P. } 140^0,$$

8. **Dis-o-diazoanisoläthylamin,**

$$C_2H_5 . N \begin{cases} N_2 . C_7H_7Oo \\ N_2 . C_7H_7Oo \end{cases}, \text{ F.-P. } 130^0,$$

9. **Dis-p-diazoanisolmethylamin,**

$$CH_3 . N \begin{cases} N_2 . C_7H_7Op \\ N_2 . C_7H_7Op \end{cases}, \text{ F.-P. } 111—112^0,$$

10. **Dis-p-diazoanisoläthylamin,**

$$C_2H_5 . N \begin{cases} N_2 . C_7H_7Op \\ N_2 . C_7H_7Op \end{cases}, \text{ F.-P. } 114—115^0.$$